

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

551434

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/092261 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08K 9/06**,  
9/10, C09D 5/36, C09C 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2004/003948**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. April 2004 (14.04.2004)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
103 17 862.7 16. April 2003 (16.04.2003) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SEEGER, Oliver**  
[DE/DE]; Otto-Beck-Str. 28, 68165 Mannheim (DE).  
**MRONGA, Norbert [DE/DE];** Ringstr. 2, 69221 Dossen-  
heim (DE). **ETZRODT, Günter [DE/DE];** Rebmannstr.  
6, 70180 Stuttgart (DE). **BÖHM, Arno [DE/DE];** Kirch-  
waldstrasse 75, 68305 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **USE OF COATED METALLIC LUSTER PIGMENTS FOR PIGMENTING HIGH MOLECULAR WEIGHT MATERIALS**

(54) Bezeichnung: **VERWENDUNG VON BESCHICHTETEN METALLISCHEN GLANZPIGMENTEN ZUR PIGMENTIERUNG VON HOCHMOLEKULAREN MATERIALIEN**

(57) Abstract: Disclosed is the use of luster pigments based on lamellar metallic substrates, which are coated with a dielectric layer that has a low refractive index and does not absorb visible light, for pigmenting high molecular weight materials.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Glanzpigmenten auf der Basis von plättchenförmigen metallischen Substraten, die mit einer sichtbares Licht nicht absorbierenden, niedrigbrechenden, dielektrischen Schicht umhüllt sind, zur Pigmentierung von hochmolekularen Materialien.

WO 2004/092261 A1

Verwendung von beschichteten metallischen Glanzpigmenten zur Pigmentierung von hochmolekularen Materialien

#### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Glanzpigmenten auf der Basis von plättchenförmigen metallischen Substraten, die mit einer sichtbares Licht nicht absorbierenden, niedrigbrechenden, dielektrischen Schicht umhüllt sind, zur Pigmentierung von hochmolekularen Materialien.

10

Außerdem betrifft die Erfindung die hochmolekularen Materialien, die mit diesen Glanzpigmenten pigmentiert sind.

15

Glanz- oder Effektpigmente werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, beispielsweise in Autmobillacken, in dekorativen Beschichtungen, in der Kunststoffefärbung, in Anstrich- und Druckfarben sowie in der Kosmetik.

20

Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an überwiegend flächig ausgebildeten, zueinander parallel ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Mit dem Betrachtungswinkel ändern sich die Helligkeit und zum Teil auch der Farbton.

25

Koloristisch lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden, der Metalleffekt und der Perlglanz.

30

Bei Metalleffektpigmenten, z.B. unbeschichteten oder beschichteten Aluminiumplättchen, dominiert die spiegelnde Reflexion an den glatten Oberflächen der Plättchen. Die mit diesen Pigmenten eingefärbten Lacke oder Kunststoffe zeigen daher einen winkelabhängigen Hell-Dunkel-Effekt, auch als Helligkeitsflop bezeichnet. Für die Metalleffektpigmente typisch ist der Metallglanz und das hervorragende Deckvermögen.

35

Perlglanzpigmente basieren dagegen auf transparenten, hochbrechenden Plättchen, z.B. titandioxidbeschichteten Glimmerschuppen. Nach Parallelorientierung der Plättchen im Anwendungsmedium wird durch Mehrfachreflexion der auch durch die Pigmentplättchen hindurchtretenden Lichtstrahlen ein seidenartiger, weicher Glanzeffekt, der gewissermaßen aus der Tiefe kommt und wie er auch für Perlen charakteristisch ist, erzeugt.

40

Allgemein besteht für die Einfärbung der unterschiedlichsten Anwendungsmedien besonderes Interesse an silberfarbenen Metalleffektpigmenten mit hoher Reflexion, ins-

besondere hoher Helligkeit in der Nähe des Glanzwinkels und damit ausgeprägtem Helligkeitsflop.

Insbesondere bei der Kunststoffeinfärbung werden zusätzliche hohe Anforderungen an die Anwendungseigenschaften der Pigmente gestellt. So müssen die Metalleffektpigmente eine hohe mechanische Stabilität aufweisen, um den bei der Einarbeitung in den Kunststoff auftretenden Scherkräften standzuhalten, ohne verformt oder gar zerbrochen zu werden, was verminderten metallischen Glanz und ein unruhiges Erscheinungsbild, im Fall der Spritzgußapplikation oder der Blasformung auch deutlichere Fließlinien, zur Folge hätte.

Zudem müssen die Effektpigmente gut im Kunststoff ausrichtbar sein, da nur bei paralleler Orientierung möglichst aller Pigmentplättchen zur Oberfläche optimaler metallischer Glanz und ein homogenes Erscheinungsbild erhalten werden. Diese parallele Anordnung wird insbesondere beim Spritzgußverfahren gestört, da sich beim Spritzgießvorgang im Werkzeug verschiedene, ungleichmäßige Fließfronten bilden. Treffen zwei Fließfronten zusammen, richten sich die Pigmentplättchen an dieser Stelle auf und sind dann nicht mehr parallel zur Oberfläche ausgerichtet, was wiederum zu einem unruhigen Erscheinungsbild mit Wolken, Fließlinien und Fließnähten führt. Zusätzlich ist die mechanische Stabilität des Kunststoffs an den Fließnähten verringert, da das Polymer an den Fließliniengrenzen nur unvollständig verschmilzt.

In der WO-A-99/35194 werden Metalleffektpigmente beschrieben, die einen zentralen reflektierenden Aluminiumfilm mit einer Dicke von 40 bis 150 nm, vorzugsweise von 100 nm, aufweisen, der beidseitig mit einem Siliciumdioxid- oder Magnesiumfluoridfilm einer Dicke von 50 bis 200 nm, bevorzugt 100 nm, beschichtet ist. Diese Pigmente werden in sehr aufwendiger Weise durch abwechselndes Bedampfen einer Substratfolie im Hochvakuum mit den jeweiligen Filmmaterialien, Entfernen der Folie von dem aufgedampften mehrschichtigen Film und dessen Zerkleinerung auf Pigmentteilchengröße hergestellt. Durch dieses Herstellungsverfahren bedingt, ist der zentrale Metallfilm dieser Pigmente nur an der Plättchenober- und -unterseite beschichtet.

Die in der WO-A-99/35194 offenbarten Pigmente sollen hohe Reflexion und mechanische Stabilität zeigen. Die mechanische Stabilität der mehrschichtigen Pigmentteilchen ist zwar gegenüber auf dem unbeschichteten Aluminiumfilm basierenden Pigmentteilchen erhöht, die Reflexion nimmt aber, wie im übrigen auch für den Fachmann zu erwarten war, durch die Beschichtung des Metallfilms deutlich ab. Die tatsächliche Verringerung der Reflexion übertrifft dabei die in der WO-A-99/35194 berechnete Verringerung.

Gemäß den JP-A-1987/96565 und JP-A-1987/96566 können fließlinienfreie Kunststoff-einfärbungen mit hohem metallischen Glanz durch Einsatz von grobteiligen unbeschichteten Aluminiumplättchen, die große Plättchendurchmesser und insbesondere auch Plättchendicken aufweisen, erhalten werden. Diese Pigmentplättchen sind zwar mechanisch stabil, führen aufgrund ihrer Grobteiligkeit aber zu oftmals unerwünschten Glitzereffekten ("sparkling"), zeigen einen nur geringen Helligkeitsflop und haben geringeres Deckvermögen als feinteiligere Pigmente.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, silberfarbene Metalleffektpigmente bereitzustellen, die hohe Helligkeit in der Nähe des Glanzwinkels und damit einen ausgeprägten Helligkeitsflop aufweisen und zudem auch vorteilhafte mechanische Eigenschaften insbesondere auch bei der Einfärbung von Kunststoffen zeigen.

Demgemäß wurde die Verwendung von Glanzpigmenten auf der Basis von plättchenförmigen metallischen Substraten, die mit einer sichtbares Licht nicht absorbierenden, niedrigbrechenden, dielektrischen Schicht umhüllt sind, zur Pigmentierung von hochmolekularen Materialien gefunden.

Nicht zuletzt wurden auch hochmolekulare Materialien gefunden, die mit diesen Glanzpigmenten pigmentiert sind.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente basieren auf metallischen Substratplättchen, die an allen Seitenflächen mit einer farblosen, dielektrischen Beschichtung versehen sind. Diese Beschichtung ist niedrigbrechend, d.h. sie weist in der Regel einen Brechungsindex  $n$  von  $< 1,8$  auf.

Die Dicke der dielektrischen Schicht beträgt üblicherweise 100 bis 800 nm, bevorzugt 250 bis 450 nm und besonders bevorzugt 300 bis 400 nm.

Als Substrat eignen sich für die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente alle für Metalleffektpigmente bekannten Metallplättchen, z.B. Aluminium und Aluminiumlegierungen, Eisen und Stahl.

Bevorzugt sind Aluminiumflakes, die in einfacher Weise durch Herausstanzen aus Aluminiumfolie oder nach gängigen Verdünnungs- und Mahltechniken herstellen sind. Es können handelsübliche Produkte eingesetzt werden.

Die Größe der metallischen Substratteilchen ist an sich nicht kritisch und kann auf den gewünschten optischen Effekt abgestimmt werden. In der Regel haben die Metallplättchen mittlere Durchmesser ( $d_{50}$ -Wert) von etwa 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 10 bis

50 µm, und Dicken von etwa 0,1 bis 5 µm, vor allem von 0,1 bis 0,3 µm. Ihre spezifische freie Oberfläche (BET) beträgt im allgemeinen 0,1 bis 8 m<sup>2</sup>/g.

Für die niedrigbrechende Beschichtung der erfindungsgemäß zu verwendenden

- 5 Glanzpigmente kommen alle farblosen Materialien in Betracht, die filmartig und dauerhaft auf die Substratplättchen aufgebracht werden können. Außerdem sollten diese Materialien den Anforderungen bei der Anwendung genügen, d.h., die erforderlichen Echtheiten, insbesondere auch Thermostabilitäten, aufweisen. Als Beispiele für derartige Materialien seien Siliciumdioxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminium-
- 10 oxidhydrat, Magnesiumfluorid und Aluminiumphosphat genannt. Besonders bevorzugt sind dabei Siliciumdioxid, Siliciumoxidhydrat und deren Mischungen.

Derartige Glanzpigmente sind z.B. aus der EP-A-708 154 bekannt. Sie werden vorteilhaft naßchemisch durch hydrolytische Zersetzung von organischen Siliciumverbindungen, bei denen die organischen Reste über Sauerstoffatome an das Siliciumatom gebunden sind, vor allem von Alkoxysilanen, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, in dem die Siliciumverbindungen löslich sind, und anschließende Trocknung hergestellt.

- 20 Ihre Herstellung kann auch nach dem in der EP-A-668 329 beschriebenen CVD-Verfahren (chemical vapor deposition) erfolgen, indem mindestens einen Alkanoyloxyrest enthaltende flüchtige Silane in Gegenwart von Wasserdampf und/oder Sauerstoff und der bewegten Metallplättchen zersetzt werden. Bevorzugt ist jedoch die naßchemische Beschichtung.

- 25 Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente zur Steigerung ihrer Kompatibilität mit den zu pigmentierenden hochmolekularen Materialien mit einer zusätzlichen farblosen Außenschicht aus einem oberflächenmodifizierenden Mittel versehen werden. Geeignet sind hierfür z.B. Alkoxyalkylsilane, deren Alkyl-
- 30 reste endständig funktionalisiert sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente bei der Anwendung eine deutlich höhere Reflexion als die unbeschichteten Aluminiumpigmente. So ist die Reflexion im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums z.B. in Polypropylen im allgemeinen um etwa 30 bis 40% erhöht. Das entspricht einer Erhöhung der Helligkeit L\* von etwa 10 bis 15 Punkten, gemessen 5° außerhalb des Glanzwinkels.

- 35 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente sind nicht nur in Glanzwinkel-nähe besonders hell und damit auch besonders brillant, sie zeichnen sich zudem durch einen ausgeprägten Helligkeitsflop aus.
- 40

Außerdem können sie hervorragend in Kunststoffe eingearbeitet werden, wobei deutlich verringerte Fließlinienbildung zu beobachten ist.

- 5 Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmenten können organische und anorganische hochmolekulare Materialien pigmentiert werden. Als Beispiele für diese Materialien seien Kunststoffe, Lacke zur Beschichtung der unterschiedlichsten Materialien, auch Pulverlacke, Anstrich- und Druckfarben, Tinten, Gläser und anorganisch/organische Composite genannt.

10

Besondere Bedeutung haben die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente für die Pigmentierung von Kunststoffen, wobei sowohl Thermoplaste als auch Duroplaste eingesetzt werden können. Beispielhaft seien aufgeführt: Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyisobuten (PIB), Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidendifluorid (PVDF), Polycarbonat (PC), Polycarbonat-Polyester-Blends, Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphthenat (PEN), Polybutylenterephthalat (PBT), Polystyrol (PS), Acrylat-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), Polymethyl(meth)acrylat (PM(M)A), Polybutyl(meth)acrylat (PB(M)A), Polyamide, wie PA 6, PA 6.6 und PA 12, Polyether, Polyphenylenether, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyoxymethylen und Polyurethane (PU, TPU). Explizit genannt seien auch polymerisierbare Gießharze auf Styrol-, Acrylat- oder Polyesterbasis, nachhärtbare Polykondensationsharze auf Melamin- oder Epoxybasis und PVC- und PUR-Streichpasten, die z.B. für Textilbeschichtungen verwendet werden.

25

Beispiele

A) Herstellung von erfindungsgemäß verwendeten Glanzpigmenten

30 Beispiel 1A

In einer in einem 1 m<sup>3</sup>-Rührkessel vorgelegten Mischung von 480 kg Ethanol und 4,4 kg Tetraethoxysilan wurden 50 kg Aluminiumpigmentpaste (mittlerer Plättchendurchmesser d<sub>50</sub>-Wert 17 µm, Plättchendicke ca. 0,14 µm; Alpate<sup>®</sup> NS 7670, Fa. Toyal Europe; Feststoffanteil 65 Gew.-%) unter Rühren in 1,5 h dispergiert. Nach Zugabe von zunächst 142 kg Wasser und dann 14,3 kg einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung wurde die Suspension langsam auf 60°C erhitzt. Ab einer Temperatur von 55°C wurde über getrennte Dosiervorrichtungen gleichzeitig mit der Dosierung von (1) 3,6 kg/h Tetraethoxysilan, (2) 0,94 kg/h Ethanol und (3) 0,86 kg/h 2,5 gew.-%iger wäßriger Ammoniaklösung begonnen.

40

## 6

Nach Zugabe von 306 kg Tetraethoxysilan (85 h Beschichtungszeit) wurden die Dosierungen gestoppt und weitere 5 h nachgerührt. Nach Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wurde das beschichtete Aluminiumpigment abfiltriert, zunächst mit Ethanol und dann mit Wasser gewaschen, anschließend auf Bleche verteilt und bei 100°C im Trockenschrank getrocknet.

Es wurden 118 kg hell Silbernes  $\text{SiO}_2$ -beschichtetes Aluminiumpigment ( $\text{SiO}_2$ -Gehalt 69 Gew.-%, Schichtdicke der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung 340 nm) erhalten.

## 10 Beispiel 2A

Es wurde analog Beispiel 1A vorgegangen, jedoch betrug die Beschichtungszeit nur 44 h, was einer Zudosierung von 158,5 kg Tetraethoxysilan entspricht.

15 Es wurden 79 kg hell Silbernes  $\text{SiO}_2$ -beschichtetes Aluminiumpigment ( $\text{SiO}_2$ -Gehalt 59 Gew.-%, Schichtdicke der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung 230 nm) erhalten.

## Beispiel 3A

20 Es wurde analog Beispiel 1A vorgegangen, jedoch betrug die Beschichtungszeit nur 20 h, was einer Zudosierung von 72 kg Tetraethoxysilan entspricht.

Es wurden 54 kg hell Silbernes  $\text{SiO}_2$ -beschichtetes Aluminiumpigment ( $\text{SiO}_2$ -Gehalt 41 Gew.-%, Schichtdicke der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung 109 nm) erhalten.

25

## Beispiel 4A

Es wurde analog Beispiel 1A vorgegangen, jedoch betrug die Beschichtungszeit nur 13 h, was einer Zudosierung von 46,8 kg Tetraethoxysilan entspricht.

30

Es wurden 47 kg hell Silbernes  $\text{SiO}_2$ -beschichtetes Aluminiumpigment ( $\text{SiO}_2$ -Gehalt 32 Gew.-%, Schichtdicke der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung 75 nm) erhalten.

## Beispiel 5A

35

Zu einer in einem 4-Hals-Glasrundkolben vorgelegten Suspension von 150 g Aluminiumpigmentpaste (mittlerer Plättchendurchmesser  $d_{50}$ -Wert 15  $\mu\text{m}$ , Plättchendicke ca. 0,13  $\mu\text{m}$ ; Alpate F 795, Fa. Toyal Europe; Feststoffanteil 70 Gew.-%) in 1,6 l Ethanol wurden unter intensivem Rühren nacheinander 16,4 ml Tetraethoxysilan, 450 ml Wasser und 40 g 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung zugegeben. Nach Erhitzen auf 60°C wurden (1) 40 ml/h Tetraethoxysilan, (2) 10 ml/h 2,5 gew.-%ige wäßrige Ammo-

40

niaklösung und (3) 15 ml/h Ethanol unter Rühren und Konstanthalten der Temperatur auf 60°C getrennt zudosiert.

5 Nach Zugabe von 951 ml Tetraethoxysilan (Beschichtungszeit 23,8 h) wurden die Dosierungen gestoppt und 1 h nachgerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das beschichtete Aluminiumpigment abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

10 Es wurden 364 g hell Silbernes SiO<sub>2</sub>-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO<sub>2</sub>-Gehalt 71 Gew.-%, Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung 389 nm) erhalten.

#### Beispiel 6A

15 Es wurde analog Beispiel 5A vorgegangen, jedoch wurden insgesamt 723 ml Tetraethoxysilan eingesetzt.

Es wurden 303 g hell Silbernes SiO<sub>2</sub>-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO<sub>2</sub>-Gehalt 64 Gew.-%, Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung 282 nm) erhalten.

#### 20 Beispiel 7A

Es wurde analog Beispiel 5A vorgegangen, jedoch wurden insgesamt 334 ml Tetraethoxysilan eingesetzt.

25 Es wurden 190 g hell Silbernes SiO<sub>2</sub>-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO<sub>2</sub>-Gehalt 46 Gew.-%, Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung 135 nm) erhalten.

#### Beispiel 8A

30 Es wurde analog Beispiel 5A vorgegangen, jedoch wurden insgesamt 195 ml Tetraethoxysilan eingesetzt.

Es wurden 154 g hell Silbernes SiO<sub>2</sub>-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO<sub>2</sub>-Gehalt 34 Gew.-%, Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung 82 nm) erhalten.

35

#### Beispiel 9A

Es wurde analog Beispiel 5A vorgegangen, jedoch wurden insgesamt 119 ml Tetraethoxysilan eingesetzt.

40



Es wurden 133 g hell-silbernes SiO<sub>2</sub>-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO<sub>2</sub>-Gehalt 22 Gew.-%, Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung 50 nm) erhalten.

#### Beispiel 10A

5

Zu einer in einem 3-Hals-Glasrundkolben vorgelegten Suspension von 350 g Aluminiumpigmentpaste (mittlerer Plättchendurchmesser d<sub>50</sub>-Wert 75 µm, Plättchendicke ca. 0,5 µm; Stapa Metallux® 211, Fa. Eckart-Werke; Feststoffanteil 70 Gew.-%) in 1,3 l

- 10 Ethanol wurden unter intensivem Rühren nacheinander 14,2 ml Tetraethoxysilan, 400 ml Wasser und 40 g 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung zugegeben. Nach Erhitzen auf 60°C wurden (1) 25 ml/h Tetraethoxysilan, (2) 10 ml/h 2,5 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung und (3) 10 ml/h Ethanol unter Rühren und Konstanthalten der Temperatur auf 60°C zudosiert.

- 15 Nach Zugabe von 602 ml Tetraethoxysilan (Beschichtungszeit 23,5 h) wurden die Dosierungen gestoppt und 1 h nachgerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das beschichtete Aluminiumpigment abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

- 20 Es wurden 415 g hell-silbernes SiO<sub>2</sub>-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO<sub>2</sub>-Gehalt 39,1 Gew.-%, Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung 335 nm) erhalten.

#### Beispiel 11A

- 25 Es wurde analog Beispiel 10A vorgegangen, jedoch wurden insgesamt 664 ml Tetraethoxysilan eingesetzt.

Es wurden 432 g hell-silbernes SiO<sub>2</sub>-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO<sub>2</sub>-Gehalt 41,9 Gew.-%, Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung 383 nm) erhalten.

30

B) Anwendung der hergestellten Glanzpigmente zur Pigmentierung von Kunststoffen

- 35 Mit den in Beispiel 1A bis 11A hergestellten Glanzpigmenten wurden Kunststoffplättchen pigmentiert und anschließend farbmetrisch vermessen. Die Numerierung der Anwendungsbeispiele entspricht dabei der Numerierung der Herstellungsbeispiele, die Anwendungsbeispiele werden durch ein nachgestelltes B gekennzeichnet. D.h. also, im Anwendungsbeispiel 1B wurde das Glanzpigment aus dem Herstellungsbeispiel 1A eingesetzt, usw.

40

Zum Vergleich wurden auch mit den jeweiligen unbeschichteten Aluminiumpigmenten Kunststoffplättchen pigmentiert.

- 5 Zur Ermittlung ihrer farbmétrischen Daten wurden die pigmentierten Kunststoffplättchen nach Meßmethode I und II vermessen. Die erhaltenen Daten wurden in die Farbwerte  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$  nach CIE umgerechnet (Normlichtart D65, Normbetrachter  $10^\circ$ ).

#### Meßmethode I

- 10 Die pigmentierten Kunststoffplättchen wurden mit einem Goniospektralfotometer Multi-flash (Fa. Optronic, Berlin) winkelabhängig vermessen. Der Beleuchtungswinkel wurde konstant bei  $45^\circ$  gehalten, während der Differenzwinkel zwischen Meßwinkel und Glanzwinkel verändert wurde.

- 15 Als Standard für die Messung der Helligkeit wurde eine Weißkachel verwendet.

Zur Charakterisierung des Helligkeitsflops der Plättchen beim Wechsel von Aufsicht zu Schrägsicht wurde ein Metalleffektwert ME wie folgt definiert:

20

$$ME = \frac{(L^*_{25} - L^*_{75})}{L^*_{75}}$$

Dabei bedeuten:

- 25  $L^*_{25}$ : Helligkeit des Plättchens bei einer Differenz zum Glanzwinkel von  $25^\circ$   
 $L^*_{75}$ : Helligkeit des Plättchens bei einer Differenz zum Glanzwinkel von  $75^\circ$

Je größer die ME-Werte sind, umso ausgeprägter ist der Helligkeitsflop.

- 30 Die mit Meßmethode I erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1, 3 und 5 zusammengefaßt.

#### Meßmethode II

- 35 Die pigmentierten Kunststoffplättchen wurden mit einem Goniospektralfotometer GKR 311 (Fa. Zeiss) winkelabhängig vermessen. Der Differenzwinkel zwischen Meßwinkel und Glanzwinkel wurde konstant bei  $5^\circ$  gehalten, während der Beleuchtungswinkel in  $5^\circ$ -Schritten geändert wurde.

- 40 Als Standard wurde das mit dem jeweiligen unbeschichteten Aluminiumpigment pigmentierte Kunststoffplättchen verwendet, dem die Helligkeit 100 zugeordnet wurde.

## 10

Die mit Meßmethode II erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2, 4 und 6 zusammengefaßt. Die Winkelangaben beziehen sich dabei jeweils auf die Probenhorizontale.

Beispiele 1B bis 4B

5

Die SiO<sub>2</sub>-beschichteten Aluminiumpigmente aus den Beispielen 1A bis 4A wurden jeweils mit einem DissolVERRührer bei 1400 U/min 30 min in einer 20 gew.-%igen Lösung von Polymethylmethacrylat (PMMA; Lucryl®, BASF) in Aceton dispergiert. Die jeweils erhaltene Suspension wurde in ein Wirbelbett eingedüst und das Aceton verdampft.

10

Das erhaltene 5 gew.-%ig pigmentierte PMMA-Granulat wurde durch Mischen mit weiterem PMMA auf eine Pigmentkonzentration von 2 Gew.-% verdünnt und als Farbschicht in einer Dreischichtfolie (1,2 m breit, endlos) vergossen.

15 Die Dreischichtfolie hatte folgenden Aufbau:

50 µm klare Deckschicht (PMMA)

200 µm Farbschicht (PMMA + Pigment)

600 µm Unterschicht (Acrylnitril/Styrol/Acrylester-Copolymer, ASA; Luran® S, BASF)

20

Die bei der farbmtrischen Vermessung nach Meßmethode I und II jeweils erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 bzw. 2 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 die mit dem unbeschichteten Aluminiumpigment aus Beispiel 1A erhaltenen Ergebnisse mitaufgeführt (Beispiel V1). In Tabelle 2 bedeuten:

25

BW: Beleuchtungswinkel

MW: Meßwinkel

Tabelle 1

30

Beispiel	L* <sub>25</sub>	L* <sub>75</sub>	ME
1B	81,4	30,7	1,65
2B	94,2	29,7	2,17
3B	93,4	28,9	2,23
4B	79,8	27,5	1,91
V1	74,1	40,2	0,84

Tabelle 2

BW [°]	MW [°]	L* (Bsp. 1B)	L* (Bsp. 2B)	L* (Bsp. 3B)	L* (Bsp. 4B)
75	100	112,1	113,0	119,7	132,9
70	105	111,5	112,7	119,2	132,4
65	110	111,2	112,4	118,9	132,1
60	115	110,8	112,1	118,8	131,7
55	120	110,6	112,4	118,7	131,4
50	125	110,2	112,2	118,6	130,9
45	130	110,0	112,3	118,6	130,5
40	135	109,4	112,1	118,4	129,6
35	140	108,9	112,1	118,3	128,6
30	145	108,0	111,8	117,5	126,9
25	150	106,5	110,9	116,0	123,9

Beispiele 5B bis 9B

5

Die SiO<sub>2</sub>-beschichteten Aluminiumpigmente aus den Beispielen 5A bis 9A wurden jeweils in glasklarem Polypropylen (Metocene® X 50081, Basell) in einer Konzentration von 1 Gew.-% vorextrudiert und zu 6 cm X 4,4 cm X 0,2 cm großen Spritzplättchen verarbeitet.

10

Die bei der farbmimetrischen Vermessung nach Meßmethode I und II jeweils erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 bzw. 4 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in Tabelle 3 die mit dem unbeschichteten Aluminiumpigment aus Beispiel 5A erhaltenen Ergebnisse mitaufgeführt (Beispiel V2). In Tabelle 4 bedeuten:

15

BW: Beleuchtungswinkel

MW: Messwinkel

Tabelle 3

20

Beispiel	L* <sub>25</sub>	L* <sub>75</sub>	ME
5B	89,5	29,4	2,04
6B	95,0	29,0	2,28
7B	104,3	30,6	2,41
8B	105,2	30,4	2,46
9B	105,6	32,1	2,29
V2	104,6	36,6	1,86

Tabelle 4

BW [°]	MW [°]	L* (Bsp. 5B)	L* (Bsp. 6B)	L* (Bsp. 7B)	L* (Bsp. 8B)	L* (Bsp. 9B)
75	100	107,1	110,9	113,3	116,7	112,0
70	105	106,7	110,9	112,6	115,6	111,5
65	110	107,0	111,0	112,5	115,4	111,3
60	115	106,8	110,8	112,0	114,9	110,7
55	120	106,4	110,6	111,5	114,3	110,1
50	125	106,5	110,3	111,3	114,0	109,9
45	130	106,8	110,1	111,3	114,0	109,7
40	135	106,4	109,0	110,6	113,2	109,0
35	140	105,8	108,2	109,5	112,1	108,0
30	145	104,9	106,2	107,6	110,0	106,3
25	150	103,5	104,0	105,4	107,7	103,1

## Beispiele 10B und 11B

5

Die SiO<sub>2</sub>-beschichteten Aluminiumpigmente aus den Beispielen 10A und 11A wurden jeweils in glasklarem Polypropylen (Metocene X 50081, Basell) in einer Konzentration von 2 Gew.-% vorextrudiert und zu 6 cm X 4,4 cm X 0,2 cm großen Spritzplättchen verarbeitet.

10

Die bei der farbmétrischen Vermessung nach Meßmethode I und II jeweils erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 bzw. 5 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in Tabelle 5 die mit dem unbeschichteten Aluminiumpigment aus Beispiel 10A erhaltenen Ergebnisse mitaufgeführt (Beispiel V3). In Tabelle 6 bedeuten:

15

BW: Beleuchtungswinkel

MW: Meßwinkel

Tabelle 5

20

Beispiel	L* <sub>25</sub>	L* <sub>75</sub>	ME
10B	79,2	35,1	1,26
11B	79,7	35,2	1,26
V3	76,3	38,1	1,00

Tabelle 6

BW [°]	MW [°]	L* (Bsp. 10B)	L* (Bsp. 11B)
75	100	113,3	115,5
70	105	113,2	115,5
65	110	113,0	115,4
60	115	113,1	115,2
55	120	113,0	115,2
50	125	112,0	114,1
45	130	110,7	112,9
40	135	110,1	112,1
35	140	106,1	108,0
30	145	102,9	105,0
25	150	100,4	103,7

## Patentansprüche

1. Verwendung von Glanzpigmenten auf der Basis von plättchenförmigen metallischen Substraten, die mit einer sichtbares Licht nicht absorbierenden, niedrigbrechenden, dielektrischen Schicht umhüllt sind, zur Pigmentierung von hochmolekularen Materialien.  
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente mit einer dielektrischen Schicht vom Brechungsindex  $n < 1,8$  umhüllt sind.  
10
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente mit einer 100 bis 800 nm dicken dielektrischen Schicht umhüllt sind.
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente mit einer 250 bis 450 nm dicken dielektrischen Schicht umhüllt sind.  
15
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente auf Aluminiumplättchen als Substrat basieren.  
20
6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente mit einer dielektrischen Schicht umhüllt sind, die im wesentlichen aus Siliciumdioxid und/oder Siliciumoxidhydrat besteht.
- 25 7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente zur Steigerung der Kompatibilität mit den zu pigmentierenden hochmolekularen Materialien mit einer zusätzlichen farblosen Außenschicht aus einem oberflächenmodifizierenden Mittel versehen sind.
- 30 8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu pigmentierenden hochmolekularen Materialien um Kunststoffe, Lacke, Anstrich- und Druckfarben, Tinten, Gläser oder anorganisch/organische Composite handelt.
- 35 9. Hochmolekulare Materialien, die mit den Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 pigmentiert sind.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003948

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K9/06 C08K9/10 C09D5/36 C09C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C09D C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	US 2003/129404 A1 (BRADLEY RICHARD A ET AL) 10 July 2003 (2003-07-10) paragraphs '0102! - '0104!, '0106!, '0107!, '0146!, '0147!; figure 5	1,3-9
X	US 5 607 504 A (SCHMID RAIMUND ET AL) 4 March 1997 (1997-03-04) column 7, lines 39-55; claim 1; example 1	1-9
A	US 6 013 370 A (COULTER KENT ET AL) 11 January 2000 (2000-01-11) cited in the application column 4, lines 8-53; claims; figure 1	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

18 August 2004

Date of mailing of the International search report

03/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Frison, C



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003948

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2003129404	A1	10-07-2003	CA	2463373 A1	03-07-2003
			TW	567343 B	21-12-2003
			WO	03053674 A1	03-07-2003
US 5607504	A	04-03-1997	DE	4437753 A1	25-04-1996
			CA	2160836 A1	22-04-1996
			DE	59507994 D1	20-04-2000
			EP	0708154 A2	24-04-1996
			FI	954962 A	22-04-1996
			JP	8209024 A	13-08-1996
US 6013370	A	11-01-2000	AU	738711 B2	27-09-2001
			AU	1387999 A	26-07-1999
			CA	2315845 A1	15-07-1999
			CN	1131286 B	17-12-2003
			EP	1044243 A1	18-10-2000
			JP	2002500258 T	08-01-2002
			WO	9935194 A1	15-07-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003948

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08K9/06 C08K9/10 C09D5/36 C09C1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08K C09D C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	US 2003/129404 A1 (BRADLEY RICHARD A ET AL) 10. Juli 2003 (2003-07-10) Absätze '0102! - '0104!, '0106!, '0107!, '0146!, '0147!; Abbildung 5	1,3-9
X	US 5 607 504 A (SCHMID RAIMUND ET AL) 4. März 1997 (1997-03-04) Spalte 7, Zeilen 39-55; Anspruch 1; Beispiel 1	1-9
A	US 6 013 370 A (COULTER KENT ET AL) 11. Januar 2000 (2000-01-11) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeilen 8-53; Ansprüche; Abbildung 1	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

18. August 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

03/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Frison, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003948

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003129404 A1	10-07-2003	CA 2463373 A1	03-07-2003
		TW 567343 B	21-12-2003
		WO 03053674 A1	03-07-2003
US 5607504 A	04-03-1997	DE 4437753 A1	25-04-1996
		CA 2160836 A1	22-04-1996
		DE 59507994 D1	20-04-2000
		EP 0708154 A2	24-04-1996
		FI 954962 A	22-04-1996
		JP 8209024 A	13-08-1996
US 6013370 A	11-01-2000	AU 738711 B2	27-09-2001
		AU 1387999 A	26-07-1999
		CA 2315845 A1	15-07-1999
		CN 1131286 B	17-12-2003
		EP 1044243 A1	18-10-2000
		JP 2002500258 T	08-01-2002
		WO 9935194 A1	15-07-1999